

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14391 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/02,
15/06, C08F 4/70, 10/00, C07D 213/53, 401/14

[DE/DE]; Max-Planck-Str. 7, D-67117 Limburgerhof
(DE). LEHMANN, Stephan [DE/DE]; Schlehengang
7, D-67067 Ludwigshafen (DE). BILDSTEIN, Benno
[AT/AT]; Hoettlinger Au 72/17, A-6020 Innsbruck (AT).
AMORT, Christoph [IT/IT]; St. Pauls Nr 57, I-39030
Rodeneck (IT). MALAUN, Michael [AT/AT]; Brennwald
454, A-6473 Wenns (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07657

[AT/AT]; Hoettlinger Au 72/17, A-6020 Innsbruck (AT).
AMORT, Christoph [IT/IT]; St. Pauls Nr 57, I-39030
Rodeneck (IT). MALAUN, Michael [AT/AT]; Brennwald
454, A-6473 Wenns (AT).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2000 (08.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(30) Angaben zur Priorität:
199 39 415.6 20. August 1999 (20.08.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

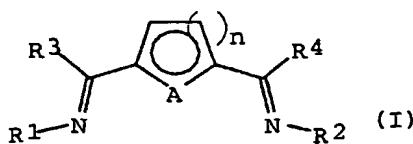
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BISIMIDINO COMPOUNDS AND THE TRANSITIONAL METAL COMPLEXES THEREOF AS WELL AS THE USE THEREOF AS CATALYSTS

(54) Bezeichnung: BISIMIDINOVERBINDUNGEN UND IHRE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS KATALYSATOREN



(57) Abstract: The invention relates to bisimidine compounds of general formula (I), wherein the symbols have the following meanings: A is a nonmetal selected from N, S, O and P; R¹ are radicals of the general formula NR⁵R⁶; R² are radicals of the general formula NR⁷R⁸; alkyl-, aryl- or cycloalkyl radicals; R⁵ and R⁶ together with the N-atom form a 5, 6 or 7 membered ring, wherein one or more of the -CH- or -CH₂-groups can be replaced by appropriate hetero-atom groups, said ring can be saturated, unsaturated and unsubstituted, substituted or can be annellated with additional carbacyclic or heterocarbacyclic 5 or 6 membered rings which are saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted; and R⁷ and R⁸ independently from one another are alkyl-, aryl- or cycloalkyl radicals; and R³, R⁴ independently from one another are H, alkyl-, aryl- or cycloalkyl radicals and n is 1 or 2. The invention also relates to a method for producing the same, to corresponding bisimidinato complexes, a method for the production thereof as well as to the use of said complexes in the polymerisation of unsaturated compounds.

heterocarbacyclic 5 or 6 membered rings which are saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted; and R⁷ and R⁸ independently from one another are alkyl-, aryl- or cycloalkyl radicals; and R³, R⁴ independently from one another are H, alkyl-, aryl- or cycloalkyl radicals and n is 1 or 2. The invention also relates to a method for producing the same, to corresponding bisimidinato complexes, a method for the production thereof as well as to the use of said complexes in the polymerisation of unsaturated compounds.

A1

WO 01/14391

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Bisimidinoverbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole die folgende Bedeutung haben: A Nichtmetall ausgewählt aus N, S, O und P; R¹ Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶, R² Reste der allgemeinen Formel NR⁷R⁸; Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, R⁵ und R⁶ bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann, und R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, und R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, und n 1 oder 2, ein Verfahren zu deren Herstellung, entsprechende Bisimidinato-Komplexe, Verfahren zu deren Herstellung sowie dem Einsatz der Komplexe in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.

BISIMIDINOVERBINDUNGEN UND IHRE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS KATALYSATOREN

5 Die Erfindung betrifft Bisimidin-Verbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Bisimidinato-Komplexe als Katalysatoren, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Einsatz in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.

10 Es besteht großes Interesse an der Entwicklung neuartiger Familien von Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen, um eine bessere Kontrolle über die Eigenschaften von Polyolefinen oder weitere neuartige Produkte zu erhalten.

15 Die Verwendung von Übergangsmetallverbindungen als katalytisch aktive Substanzen zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen ist seit langem bekannt. Beispielsweise werden Ziegler-Natta- oder Phillips-Katalysatoren kommerziell zur Synthese von Polyolefinen eingesetzt. Seit neuerer Zeit werden Metallocene als Polymerisationskatalysatoren eingesetzt, die sich durch hohe Aktivitäten auszeichnen. Mit Hilfe der Metallocene sind Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und Copolymeren mit gleichmäßigen Comonomereinbau zugänglich.

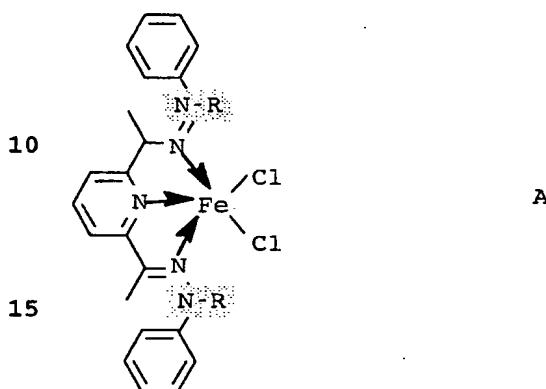
20 25 Die Metallocenkatalysatoren haben jedoch für den großtechnischen Einsatz Nachteile. Sie sind beispielsweise gegenüber Verunreinigungen in kommerziell erhältlichen Monomeren, im Prozeßgas und den eingesetzten Lösungsmitteln und gegen Hydrolyse sehr empfindlich. Des Weiteren ist der Preis für Metallocene mit Zirkon als 30 Zentralmetall sehr hoch.

Seit einiger Zeit ist bekannt, daß neuartige Eisen- und Cobaltkomplexe, die Bisimidin-Liganden tragen, als Katalysatoren in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen sehr aktiv sind.

35 In V. C. Gibson et al., Chem. Commun. 1998, 849-850 und M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049-4050, sind neue Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Fe(II) und Co(II) offenbart. Diese Katalysatoren tragen 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden, die an den Iminostickstoffatomen aryl-substituiert sind, und zeigen hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Ethylen. Das erhaltene Polyethylen ist im wesentlichen linear und das Molekulargewicht ist stark abhängig von den Substituenten am Arylrest.

In WO 99/12981 sind Bisimidinato-Komplexe, deren Synthese sowie deren Einsatz in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen beschrieben. Es sind zahlreiche Komplexe mit einer Reihe unterschiedlicher Reste offenbart.

5

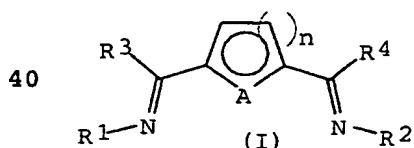


20 Beispiel 30 und 31 offenbaren Komplexe der Formel A mit R = CH₃ und C₆H₅. Die gezeigten Aktivitäten bei der Polymerisation von Ethylen sind jedoch für technische Anwendungen viel zu gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Komplexe mit einem Metall der Gruppen 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente (spätes Übergangsmetall) als Zentralmetall für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen bereitzustellen, die bei der Polymerisation Polymere mit Verzweigungen liefern.

30 Diese Aufgabe untergliedert sich in die Bereitstellung eines Ligandsystems für diesen Katalysator, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Ligandsystems und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des entsprechenden Katalysators.

35 Diese Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



40 in der die Symbole die folgende Bedeutung haben
45

A Nichtmetall ausgewählt aus N, S, O und P

R¹ Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶,

R² Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶ oder NR⁷R⁸, wobei R⁵ bis R⁸ ausgewählt werden aus Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylresten, und wobei

R⁵ und R⁶ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

und

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

und

R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

und

n 1 oder 2.

Die erfindungsgemäßen Bisimidine zeichnen sich dadurch aus, daß sie mindestens eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung zwischen mindestens einem der beiden Imin-Stickstoffatome als [=N-NR⁵R⁶] aufweisen, wobei die Substituenten R⁵ und R⁶ gemeinsam einen cyclischen Substituenten bilden.

Diese Verbindungen sind insbesondere als Ligandsysteme zur Herstellung von neuartigen, effizienten Katalysatorsystemen zur Polymerisation oder Copolymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Diese neuen Liganden sind leicht herstellbar und ermöglichen eine große Variationsbreite der Reste. Damit ist dieses System sehr variabel und erlaubt das Maßschneidern von Ligand- und Komplexsystemen für verschiedene Einsatzzwecke. Mit Hilfe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ligandsystem sind hochaktive Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen zugänglich.

Vorstehend und im Folgenden sind unter Alkylresten im allgemeinen lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylreste zu verstehen, bevorzugt C₁- bis C₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt C₁- bis C₈-Alkylreste. Diese Alkylreste können heteroatomsubstituiert sein.

5 Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste.

Unter Arylresten sind im allgemeinen unsubstituierte und substituierte C₆- bis C₂₀-Arylreste (die Zahl der Kohlenstoffatome be-10 zieht sich dabei auf die Kohlenstoffatome im Arylrest) zu verstehen, bevorzugt C₆- bis C₁₄-Arylreste, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, ganz besonders bevorzugt sind mit C₁- bis C₆-Alkylresten substituierte C₆- bis C₁₀-Arylreste wie 4-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethyl-15 phenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2-tert.-Butyl-phenyl, 2,6-Di(tert.-butyl)-phenyl oder 2-i-Propyl-6-methylphenyl. Die Arylreste können auch mit Heteroatomen, z.B. mit F substituiert sein.

20 Unter Cycloalkylresten sind im allgemeinen C₅- bis C₈-Cycloalkylreste zu verstehen (die Zahl der Kohlenstoffatome bezieht sich dabei auf die Kohlenstoffatome im Cycloalkylring), die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Alkyl- oder Arylresten oder Heteroatomen substituiert sein können. Bevorzugt sind C₅- bis 25 C₆-Cycloalkylreste.

Gemäß der vorliegenden Erfindung bilden R⁵ und R⁶ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können. Geeignete Heteroatomgruppen sind darin bevorzugt -N- bzw. -NH-Gruppen. Besonders bevorzugt sind keine bis 3 -CH- oder -CH₂-Gruppen durch -N- oder -NH-Gruppen ersetzt.

Der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring kann gesättigt oder ungesättigt 35 sein. Dabei kann der Ring ein- oder mehrfach ungesättigt sein.

Bevorzugt sind ungesättigte 5-gliedrige Ringe. Unter ungesättigten Ringen sollen auch, im Falle der 5-gliedrigen Ringe, aromatische Ringe wie unsubstituierte oder substituierte Pyrrolreste und Derivate davon, die besonders bevorzugt sind, verstanden werden.

40 Der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring kann unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 45 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein.

Unter carbacyclischen Ringen sind solche Ringe zu verstehen, die ein reines Kohlenstoffgerüst aufweisen. In den heterocarbacyclischen Ringen sind ein- oder mehrere -CH₂- oder -CH- Gruppen durch Heteroatome, bevorzugt -NH- oder -N-Gruppen, ersetzt. Besonders 5 bevorzugt sind carbacyclischen Ringe oder heterocarbacyclische Ringe mit einem Stickstoffatom im Ringsystem.

Als Substituenten in diesen carbacyclischen und heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen kommen die vorstehend genannten 10 Alkyl-, Aryl oder Cycloalkylreste in Frage. Die Ringe können ein- oder mehrfach substituiert sein. Dabei ist 1- bis 3-fache Substitution bevorzugt. Das Ringsystem kann des weiteren ortho- oder ortho- und peri-anelliert sein. Bevorzugt ist das System ortho-anelliert, wobei besonders bevorzugt 1 bis 2 Phenylreste an den 15 zentralen 5- oder 6-Ring anelliert sind, wie Indol, Carbazol und Derivate davon.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der durch die allgemeine Formel NR⁵R⁶ beschriebene Ring 5-gliedrig. Ganz besonders bevorzugt ist ein nicht anellierter 5-Ring, insbesondere ein Pyrrolrest oder ein von Pyrrol abgeleiteter Rest, worin keine, eine oder mehrere, bevorzugt 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 oder 2 -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können. Beispiele dafür sind das Pyrrol- und das Triazol-System. 25 Besonders bevorzugt sind Pyrrolreste oder von Pyrrol abgeleitete Reste, die in der 2- und 5-Position substituiert sind mit: C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen - substituiert sein können, elektronenziehende Reste wie Halogen, Nitro, Sulfonat oder Trihalogenmethyl substituiert sind.

30 Unter den Sulfonatresten kommen insbesondere SO₃R*, SO₃Si(R*)₃, und SO₃⁻ (HN(R*)₃)⁺ in Frage. Besonders geeignet unter diesen sind jeweils SO₃Me, SO₃SiMe₃ und SO₃⁻ (HNET₃)⁺. Unter den Trihalogenmethylenresten sind Trifluor, Trichlor und Tribrommethyl, insbesondere Trifluormethyl besonders geeignet. Besonders geeignete ortho-Substituenten sind Halogenreste wie der Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodrest. Bevorzugt werden Chlor- oder Bromreste als ortho-Substituenten eingesetzt. Des weiteren sind die jeweiligen ortho-Positionen bevorzugt mit identischen Resten besetzt. Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die heteroatomsubstituiert sein können, substituiert sind. Bevorzugte Substituenten in der 2- und 5-Position des Pyrrolrings oder eines Derivates davon, bevorzugt Triazol, sind Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Phenyl-, substituierte Arylreste, wie 45 sie vorstehend definiert sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können R³ und R⁴ in der allgemeinen Formel (I) unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sein, wobei bevorzugte Reste vorstehend definiert sind. Ganz besonders bevorzugt sind R³ und R⁴ unabhängig voneinander H oder CH₃.

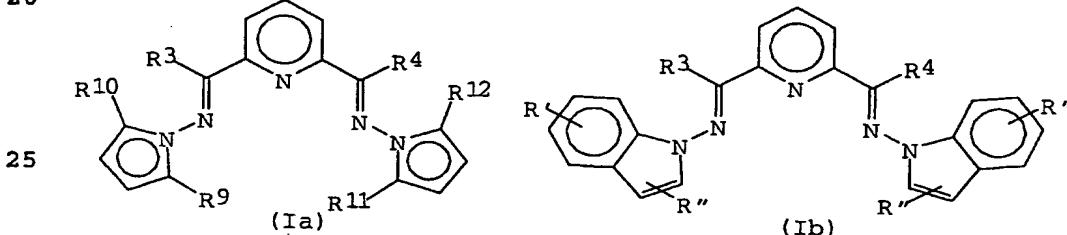
Gemäß der vorliegenden Erfindung kann R* H, Alkyl, Aryl oder Ge-
balkyl sein, wobei bevorzugte Reste vorstehend definiert sind.
Ganz besonders bevorzugt ist R*, CH₃ oder H.

10

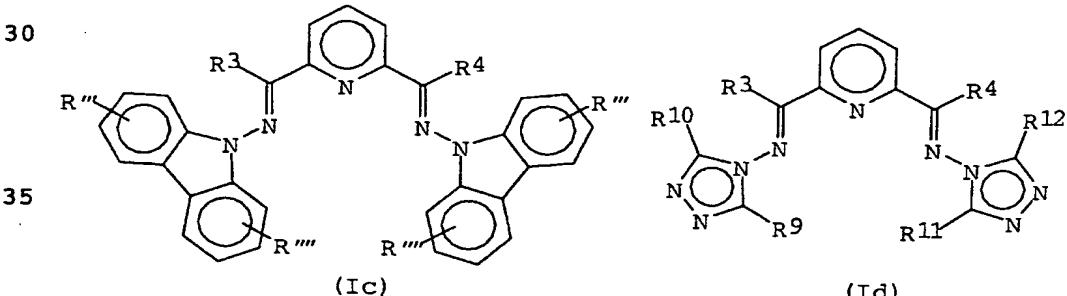
Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in denen A = N oder S ist. Besonders bevorzugt ist A = N. Der zentrale Ring ist bevorzugt ein 6-gliedriger Ring, d.h. n ist bevorzugt 2. Somit sind Pyridinbisimidin-Systeme ganz besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bis (Id):

20



30

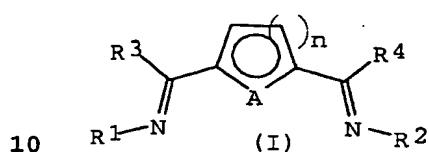


40 worin R³, R⁴, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander C₁- bis C₂₀-Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können, bevorzugt C₁- bis C₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt C₁-bis C₈-Alkylreste bedeuten. Diese Alkylreste können heteroatomsubstituiert sind. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Tri-
 45 fluormethyl- und Trimethylsilylreste. Die Reste R', R'', R''' und

R⁴ sind H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, wie vorstehend definiert.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

5



10

worin

R¹ Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶,

15

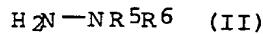
R² Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶, NR⁷R⁸ oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

bedeuten und die anderen Symbole die vorstehenden Bedeutungen haben, werden im allgemeinen durch Kondensation der entsprechenden Aminoverbindungen mit den entsprechenden Diketoverbindungen, wie 2,5-Diformylthiophen oder 2,6-Diacetylpyridin, hergestellt. Sie sind synthetisch sehr gut zugänglich und es ist möglich, eine große Zahl verschiedener Verbindungen der allgemeinen Formel (I) 25 in guten Ausbeuten zu synthetisieren.

Dabei ist das bevorzugte Herstellverfahren abhängig von der gewünschten Verbindung der allgemeinen Formel (I). Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R¹ = R² = NR⁵R⁶ ist, und unsymmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel I, 30 worin R¹ ≠ R² ist und R² ein Rest der allgemeinen Formel NR⁵R⁶, der sich von dem in R¹ unterscheidet, ein Rest der allgemeinen Formel NR⁷R⁸ oder ein Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylrest ist, beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden symmetrische Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ = R² ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

40

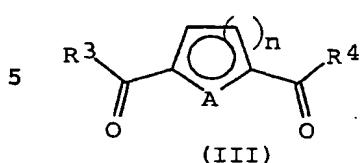


worin

45

R⁵ und R⁶ die vorstehenden Bedeutungen haben,

mit Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III) hergestellt,



10 worin

15 R^3 , R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, und

20 A S, N, O oder P ist, und

25 n 1 oder 2 ist.

Das Verfahren ist einstufig und wird unter sauren Reaktionsbedingungen durchgeführt, bevorzugt unter Zugabe einer Minerälsäure oder einer organischen Säure, besonders bevorzugt Ameisensäure, in alkoholischen Lösungsmitteln, bevorzugt in Methanol. Alternativ kann das Verfahren unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse durchgeführt werden, wobei bevorzugt Trimethylaluminium eingesetzt wird, 25 in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt in Toluol. Das Verhältnis der Verbindung der allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) beträgt 2 : 0,7 bis 1,3, bevorzugt 2 : 0,9 bis 1,1, besonders bevorzugt 2 : 1. Dabei ist die Umsetzung unter sauren Bedingungen in Methanol/Ameisensäure im 30 allgemeinen bevorzugt.

35 Im allgemeinen wird die Kondensation bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 15 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 14 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig. Bei Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III), die nur langsam zu den gewünschten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kondensieren, ist gegebenenfalls eine Umsetzung unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in aprotischen Lösungsmitteln bevorzugt.

40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die unsymmetrischen 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I), worin $R^1 + R^2$ 45 ist, in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, in dem:

a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

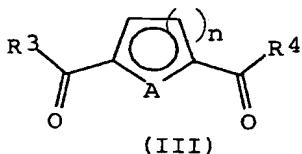
R⁵ und R⁶ die vorstehenden Bedeutungen haben,

10

mit Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)

mit Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III) hergestellt,

15



20

worin

R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, und

25

A S, N, O oder P ist, und

n 1 oder 2 ist,

30

in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2, bevorzugt von 1 : 0,9 : 1,1, besonders bevorzugt von 1 : 1, unter sauren Bedingungen, bevorzugt unter Zusatz von Mineralsäuren oder organischen Säuren, besonders bevorzugt Ameisensäure, in alkoholischer Lösung, bevorzugt in Methanol, zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

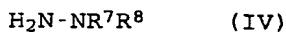
35

40 und

b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder

45

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



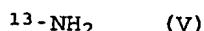
5

worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, oder

10

mit Aminen der allgemeinen Formel (V)



15

worin

ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest, wie vorstehend definiert, ist,

20

in aprotischer Lösung, bevorzugt in Toluol, unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse, bevorzugt mit Aluminiumtrimethyl als Katalysator, in einem Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II), (IV) oder der allgemeinen Formel (V) von

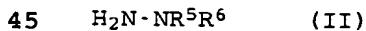
25

1 : 0,8 bis 1,2, bevorzugt von 1 : 0,9 bis 1,1, besonders bevorzugt von 1 : 1 umgesetzt wird.

Im allgemeinen wird die Kondensation in Stufe a) bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 15 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 14 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig. Die Stufe b) wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt von 30 bis 60°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 8 h, besonders bevorzugt 2 h bis 7 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind wiederum von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig.

40

Besonders bevorzugt werden als Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R⁵ und R⁶ die vorstehenden Bedeutungen haben,

5 Verbindungen eingesetzt, in denen die Gruppe NR⁵R⁶ ein Pyrrolrest oder ein von Pyrrol abgeleiteter Rest ist, der ganz besonders bevorzugt in der 2- und 5-Position mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C₁-10 bis C₆-Alkylgruppen, die heteroatomsubstituiert sein können, substituiert ist. Bevorzugte Substituenten in der 2- und 5-Position des Pyrrolrings sind Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Phenyl-, substituierte Arylreste, wie sie vorstehend definiert sind.

15 Solche N-Amino-Pyrrole können beispielsweise durch das folgende zweistufige Verfahren erhalten werden:

i) Umsetzung eines geeigneten 1,4-Diketons mit einer äquivalenten Menge Acetylhydrazin oder Benzoyloxycarbonylhydrazin in 20 Anwesenheit einer katalytischen Menge Säure, bevorzugt p-Toluolsulfinsäure, in einem inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Toluol, zu dem entsprechenden Acetyl- oder Benzoyloxycarbonylgeschützten N-Amino-Pyrrol;

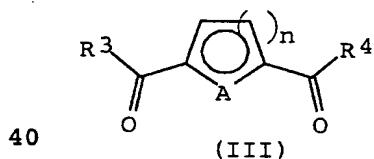
25 ii) Hydrolyse des geschützten N-Amino-Pyrrols mit einem Überschuß Base, bevorzugt mit Kaliumhydroxid, in einem hochsiedenden inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt in Ethylenglycol, unter Rückfluß zu dem entsprechenden freien N-Amino-Pyrrol.

30

Die anschließende Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Als Diketoverbindungen werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der allgemeinen Formel (III) eingesetzt:

35



worin

45

R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, wobei bevorzugte Reste vorstehend definiert sind; ganz besonders bevorzugt sind R³ und R⁴ H oder CH₃; und

5

A S, N, O oder P, bevorzugt N oder S, besonders bevorzugt N ist, und

n 1 oder 2, bevorzugt 2 ist.

10

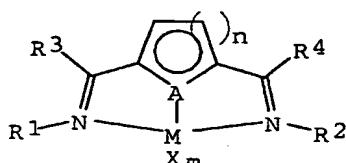
Der zentrale Grundkörper der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) ist somit bevorzugt ein Pyridingrundkörper, der in 2- und 6-Position substituiert ist.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Liganden für Katalysatoren, die zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen eingesetzt werden können, geeignet. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Liganden für Katalysatoren mit einem Metall der späten Übergangsmetalle, z.B. mit einem Metall der

20 Gruppe 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),

25



30

(VI)

worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

35 A Nichtmetall ausgewählt aus N, S, O und P

R¹ Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶,

40 R² Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶, NR⁷R⁸ oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

R⁵ und R⁶ bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen,

die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann, und

5 R⁷, R⁸ unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

und

10 R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

n 1 oder 2;

15 M Übergangsmetall der Gruppe 7, 8, 9, 10 des Periodensystems der Elemente,

und

20 X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest,

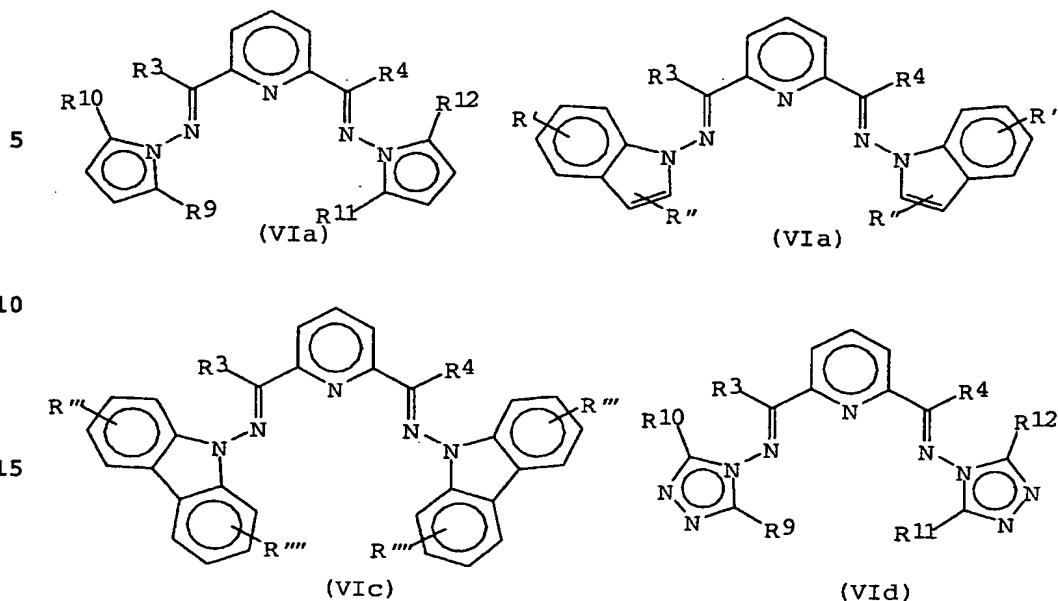
m Wertigkeit des Metalls, bevorzugt 2 oder 3.

Das Übergangsmetall M der Gruppe 7, 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente ist bevorzugt Ru, Mn, Co, Fe, Ni oder Pd. Dabei können die Metalle in den folgenden Wertigkeiten eingesetzt werden: Fe(II), Fe(III), Co(I), Co(II), Co(III), Ru(II), Ru(III), Ru(IV), Mn(I), Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Ni(II), Pd(II). Besonders bevorzugt sind Fe und Co und m = 2. Die Liganden X können 30 unabhängig voneinander Halogenid oder Alkylreste sein. Bevorzugt handelt es sich um Chlorid-, Bromid- oder Methylreste. Besonders bevorzugt ist als Gruppe MX_m: MnCl₂, FeCl₃, CoCl₃, PdCl₂, NiCl₂ oder CoCl₂, FeCl₂.

35 Bevorzugte Reste R¹, R², R³ und R⁴ haben die vorstehend genannten Bedeutungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) bis (VID):

40

10
15
20

worin

R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl- oder Arylreste, wobei
25 bevorzugte Reste vorstehend definiert sind,

und

R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander C₁- bis C₆-Alkylreste
30 bedeuten, wobei bevorzugte Reste vorstehend definiert sind, und

R', R'', R''', R'''' H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, wobei
35 bevorzugte Reste vorstehend definiert sind, bedeuten,
und

MX² MnCl₂, CoCl₂ oder FeCl₂, besonders bevorzugt FeCl₂ und
40 CoCl₂ ist.

Diese Komplexe sind nach Aktivierung mit einem Aktivator (Cokatalysator) hochaktiv in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit der erhaltenen Polymere von der Struktur des Liganden. Somit sind durch geringe
45 Variationen des Liganden eine große Zahl katalytisch aktiver Verbindungen zugänglich, die die Herstellung von Polymeren und Oli-

gomeren mit einem breiten Spektrum verschiedener Eigenschaften ermöglichen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppen 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine als Ligand geeignete Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Methylenchlorid, mit einem entsprechenden Metallsalz, z.B. $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $PdCl_2$, $FeCl_2$ -THF-Komplex zusammengegeben. Das
15 Molverhältnis von Ligand zu Metallsalz beträgt im allgemeinen 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,2:1 bis 1:1,2, besonders bevorzugt ca. 1:1. Die Reaktionsmischung wird im allgemeinen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 50°C, bevorzugt von Raumtemperatur bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur für im allgemeinen
20 0,5 Stunden bis 16 Stunden, bevorzugt 1 bis 6 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, Waschen des Rückstandes mit einem Lösungsmittel, in dem der Rückstand (Produkt) weitgehend unlöslich ist, z.B. mit Diethylether, gegebenenfalls Digerieren in einem unpolaren Lösungsmittel, z.B. Hexan, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe der allgemeinen Formel (VI) sind leicht zugänglich und als Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Sie zeichnen sich bei der Polymerisation bzw. Copolymerisation ungesättigter Verbindungen durch eine überraschend hohe Produktivität aus. Des Weiteren zeichnen sich eine Reihe der erfindungsgemäßen Komplexe bei der Copolymerisation durch eine hohe mit ihnen erzielbare Copolymerisationsrate aus. Schon leichte Variationen am Ligandengerüst des Metallkomplexes eröffnen die Herstellung einer breiten Palette von Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften, so daß es möglich ist, einen Katalysator für ein Polymer mit den gewünschten Eigenschaften "maßzuschneidern".

- 40 Wählt man beispielsweise Eisenkomplexe mit 2,5-Di-iso-Propyl-Pyrrol-Liganden, so erhält man bei der Polymerisation von Ethylen Polymere mit einer relativ hohen Molmasse im Bereich von $M_w = ca. 10^5$.

2,5-Dimethyl-Pyrrol-Komplexe des Eisens liefern bei der Polymerisation von Ethylen bei Raumtemperatur und Normaldruck Oligomere mit einem M_w von 3000 bis 3500 g/mol (bestimmt nach Gelpermeationschromatographie (GPC)) und einer für single-site-Katalysatoren engen Molmassenverteilung von $Q = 2$ bis 5, bevorzugt von $Q = 2$ bis 3. Diese Oligomere zeichnen sich besonders durch ihre ungewöhnliche Struktur aus. Sie zeigen ein besonders hohes Maß an Verzweigungen, die auch bei der Homopolymerisation von Ethylen zu beobachten sind. Besonders auffällig ist der sehr hohe Anteil an Verzweigungen, die länger als 6 Kohlenstoffatome sind. Bei anderen (als den erfindungsgemäßen) Katalysatorsystemen, die Polyolefine mit einem hohen Verzweigungsgrad liefern (wie Ni- und Pd-Diimin-Systeme), sind die Methylverzweigungen mit Abstand am häufigsten und die längeren Verzweigungen treten nur in geringem Maß auf. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Oligomere zusätzlich eine große Zahl von ungesättigten Endgruppen auf, die den weiteren Einsatz als Monomer in Polymerisationen oder auch eine chemische Funktionalisierung ermöglichen.

Durch Variation des Liganden, z.B. Eisen-Komplex mit einem Carbazol-Substituenten, können Polymere erhalten werden, die kürzkettige Oligomere (Flüssigkeiten) liefern.

Andere Katalysatorsysteme, z.B. Co-Komplexe mit Carbazol-Gruppen, liefern sehr kurzkettige Oligomere in einem Bereich von im allgemeinen 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit einem Maximum an 8 Kohlenstoffatomen.

Bei der Copolymerisation mit α -Olefinen findet man z.B. bei einem Eisen-Isopropylmethylpyrrol-System, einen hervorragenden Einbau von beispielsweise Hexen.

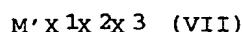
Durch einfache Variation des Ligandgerüstes stehen also Katalysatoren zur Herstellung unterschiedlichster Polymere zur Verfügung. Diese Katalysatoren zeichnen sich darüberhinaus durch eine sehr hohe Aktivität aus, die in vielen Fällen die von vergleichbaren Systemen übertrifft. Außerdem wurden Cobalt-Komplexe mit einer extrem hohen Aktivität gefunden. Bei literaturbekannten Verbindungen ist die Aktivität der Co-Komplexe üblicherweise um mindestens eine Zehnerpotenz schlechter als die von analogen Fe-Komplexen (V. C. Gibson et al., Chem. Commun. 1998, 849-850 und M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049-4050).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-

nen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit des erfundungsgemäßen Katalysators und eines Aktivators.

Als Aktivatoren (Cokatalysatoren) sind insbesondere starke, neutrale Lewis-säuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen geeignet.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) bevorzugt,



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

M' ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt B, Al oder Ga, besonders bevorzugt B,

X^1, X^2, X^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im Arylrest oder Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid, bevorzugt sind Halogenaryle, besonders bevorzugt ist Pentafluorphenyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), in der X¹, X², X³ gleich sind, bevorzugt Tris(pentafluorphenyl)boran.

Eine weitere bevorzugt als Aktivator (Cokatalysator) eingesetzte neutrale Lewissäure ist "R¹⁴AlO" (Alkylaluminoxan), worin R¹⁴ ein C₁- bis C₂₅-Alkyl-, bevorzugt ein C₁- bis C₄-Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest (Methylaluminoxan) ist.

Geeignete ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII),

in der die Symbole die folgenden Bedeutungen haben

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

Q_1 bis Q_2 einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 28 Koh-

lenstoffatomen im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogenid, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen,

5

a ganze Zahlen von 1 bis 6,

z ganze Zahlen von 0 bis 5,

10 d Differenz von a-z, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist,

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethyl-ferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetra-kis(pentafluorophenyl)borat.

20

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierenden Gegenionen sind ebenfalls in WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist N,N-Dimethylanilinium.

25

Die Menge an Aktivator beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 2 Äquivalente, für Borate, bezogen auf den Katalysator (VI). Für Alkylaluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, beträgt die Menge an Aktivator im allgemeinen 50 bis 30 1000 Äquivalente, bevorzugt 100 bis 500 Äquivalente, besonders bevorzugt 100 bis 300 Äquivalente, bezogen auf den Katalysator (VI).

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren geeignet. Bevorzugt eingesetzte ungesättigte Verbindungen bzw. Kombinationen ungesättigter Verbindungen sind dabei ungesättigte Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Ethylen und C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Cycloolefinen, Cycloolefinen und Ethylen und Cyclo-olefinen und 40 Propylen. Bevorzugte C₃- bis C₂₀-Monoolefine sind Propylen, Buten, Hexen und Octen und bevorzugte Cycloolefine sind Norbonen, Norbonadien und Cyclopenten.

Die vorstehend genannten Monomere können mit Monomeren, die eine 45 Carbonylgruppe aufweisen, wie Estern, Carbonsäuren, Kohlenmonoxid und Vinylketonen copolymerisiert werden. Dabei sind die folgenden Kombinationen von ungesättigten Verbindungen bevorzugt: Ethylen

und ein Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Ethylen und eine Acrylsäure, Ethylen und Kohlen-monoxid, Ethylen, Kohlenmon-
oxid und ein Acrylatester oder eine Acrylsäure, insbesondere Me-
thy lacrylat sowie Propylen und Alkylacrylat, insbesondere Methy-
5 lacrylat. Des weiteren sind Acrylnitril und Styrol als Comonomere geeignet.

Je nach Reaktionsbedingungen und eingesetzten Monomeren ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Homopolymere, stati-
10 stische Copolymeren oder Blockcopolymere zu erhalten.

Die Polymerisation wird unter allgemein üblichen Bedingungen in Lösung, z.B. als Hochdruckpolymerisation im Hochdruckreaktor oder Hochdruckautoklav, in Suspension oder in der Gasphase (z.B. GPWS-
15 Polymerisationsverfahren) durchgeführt. Die entsprechenden Poly-
merisationsverfahren können als Batch-Verfahren, halbkontinuier-
lich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Vorge-
hensweisen aus dem Stand der Technik bekannt sind.

20 Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können in Form von Voll-
katalysatoren oder Trägerkatalysatoren, in Abhängigkeit von den
Polymerisationsbedingungen, eingesetzt werden.

Als Trägermaterialien werden bevorzugt feinteilige Feststoffe
25 eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von im allgemei-
nen 1 bis 200 mm liegen, bevorzugt von 30 bis 70 mm.

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, be-
vorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im
30 Bereich von 0 bis 2 steht, bevorzugt von 0 bis 0,5; es handelt
sich also um Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Pro-
dukte sind im Handel erhältlich, beispielsweise Silica Gel 332
von Grace oder ES 70x von Crosfield.

35 Diese Trägermaterialien können zur Entfernung von adsorbiertem
Wasser einer thermischen oder chemischen Behandlung unterzogen
oder calciniert werden, wobei bevorzugt eine thermische Behand-
lung bei 80 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 150°C,
durchgeführt wird.

40 Andere anorganische Verbindungen wie Al_2O_3 oder MgCl_2 oder Mi-
schungen, die diese Verbindungen enthalten, können ebenfalls als
Trägermaterialien eingesetzt werden.

Die Katalysatoren der allgemeinen Formel (VI) können dabei "in situ" hergestellt und direkt, ohne vorherige Isolierung, in der Polymerisation eingesetzt werden. Die Katalysatoren können auch in Anwesenheit des Trägermaterials "in situ" hergestellt werden.

5

Als Lösungsmittel sind insbesondere aprotische organische Lösungsmittel geeignet. Dabei können das Katalysatorsystem, die oder das Monomere und das Polymer in diesen Lösungsmitteln löslich oder unlöslich sein, die Lösungsmittel sollten jedoch nicht an der Polymerisation teilnehmen. Geeignete Lösungsmittel sind Alkane, Cycloalkane, ausgewählte halogenierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Lösungsmittel sind Hexan, Toluol und Benzol, besonders bevorzugt ist Toluol.

10 15 Die Polymerisationstemperaturen bei der Lösungspolymerisation liegen im allgemeinen in Bereichen von -20 bis 350°C, bevorzugt von 0 bis 350°C, besonders bevorzugt von +20 bis 180°C, ganz besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 80°C. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5000 bar, bevorzugt 0,1 bis 3000 20 bar, besonders bevorzugt 1 bis 200 bar, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 bar. Die Polymerisation kann in jeder für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeigneten Apparatur durchgeführt werden.

25 30 Zur Kontrolle des Molekulargewichts der Polymere kann die Polymerisation in Anwesenheit von Wasserstoffgas durchgeführt werden, das als Kettentransfer-reagenz wirkt. Üblicherweise ist dabei das mittlere Molekulargewicht umso niedriger, je höher die Wasserstoffkonzentration ist.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren eröffnet einen Zu-35 gang zu Polyolefinen mit neuartigen Strukturen und Eigenschaften. Ein weiterer Gegen-stand der vorliegenden Erfindung sind daher Polymere, herstellbar nach dem erfindungsge-mäßen Verfahren.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

40

Beispiele

(Die Numerierung der Beispielverbindungen erfolgt unabhängig von der Numerierung der Verbindungen in der vorstehenden Beschreibung)

a) Synthese der 1,4-Diketone (Figur 1)

Acetonylaceton (1) ist kommerziell erhältlich (Aldrich), die Ketone, 2-7, wurden nach Literaturvorschriften (T.Sae-

5 gusa, Y.Ito, T.Konsoke, J.Am. Chem. Soc., 97 (1975) 2912; H. Stetter, M. Schreckenberger, Chem. Ber., 107 (1974) 2453; H. Stetter, H. Kuhlmann, Chem. Ber., 109 (1976) 3426; H. Stetter, Angew. Chem., 21 (1976) 695; H. Stetter, F. Jonas, Chem. Ber., 114 (1981) 564) synthetisiert.

10

1-(2-Methylphenyl)pentan-1,4-dion (5) :

25g (208 mmol) o-Tolylaldehyd, 14,58g (208 mmol) Methylvinylketon, 21,05g (208 mmol) Triethylamin, 5,4g (21,4 mmol)

15 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumbromid wurden in der oben angegebenen Reihenfolge in 100 ml DMF gelöst und 12 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 400 ml Wasser versetzt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden mit 10%iger Schwefelsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natrium-sulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgte nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer durch fraktionierte Destillation.

20 25 Ausbeute: 20,52g (107 mmol) 52%, C₁₂H₁₄O₂, Siedepunkt: 93-96°C (Hochvakuum), ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.07 (m 3H CH₃), 2.34 (s 3H CH₃), 2.68 (m 2H CH₂), 2.98 (m 2H CH₂), 7.09-7.58 (m 4H Phenyl); M⁺ = 190 m/z.

30 b) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese geschützter Pyrrole (Figur 1) (8-11)

35 5-15g eines 1,4-Diketons (3-7), 10 mg p-Toluolsulfonsäure und 1,5 Äquiv. Acetylhydrazid wurden in 100 ml Toluol 48 Stunden mit einem Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde entweder der entstandene Niederschlag aus der Reaktionsmischung abfiltriert oder mit Methylenchlorid extrahiert.

1-Acetamido-2-methyl-5-phenylpyrrol (8) :

40

Reaktionsbedingungen: 48 Stunden Rückfluß, Extraktion mit Methylenchlorid.

Ausbeute: 4,3g (25mmol) 51%, C₁₃H₁₄N₂O, Schmelzpunkt: 159°C, ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 1.27 (s 3H Methyl), 1.37 (s 3H Methyl), 5.19 (d 1H Pyrrol), 5.47 (d 1H Pyrrol), 6.53-6.80 (m, 5H Phenyl), 10.16 (s 1H N-H); MS: M⁺ = 214 m/z.

1-Acetamido-2-methyl-5-isopropylpyrrol (9):

Reaktionsbedingungen. 48 Stunden Rückfluß, Extraktion mit Methylchlorid. Ausbeute: 8,11g (45 mmol) 53%; C₁₀H₁₆N₂O, Schmelzpunkt: 81°C, ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 1.06 (d 3H CH(CH₃)₂) (J = 7 Hz), 1.11 (d 3H CH(CH₃)₂) (J = 7 Hz), 1.95 (s 3H CH₃), 2.00 (s 3H CH₃), 2.63 (m 1H CH(CH₃)₂), 5.60 (d 1H Pyrrol), 5.63 (d 1H Pyrrol), 10.13 (s breit 1H N-H); MS: M⁺ = 180 m/z.

10 1-Acetamido-2-methyl-5-(2-methylphenyl)pyrrol (10):

Reaktionsbedingungen. 37 Stunden Rückfluß, Extraktion mit Methylchlorid. Ausbeute: 10,3g (45 mmol) 37%, C₁₄H₁₆N₂O, Schmelzpunkt: 146°C, ¹H NMR (CDCl₃), δ 1.52, 1.88; 2.15; 2.20; 2.25, 2.26 (s, 9H, CH₃); 5.97, 6.04 (m, 2H, Pyrrol-H); 7.14-7.23 (m, 4H, Phenyl-H); 7.65-7.82 (br. s, 1 H, N-H). Gemäß NMR-Spektrum liegt ein Gemisch zweier Isomeren im Verhältnis 0,8 : 1 vor. MS: M⁺ = 228 m/z.

20 1-Acetamido-2,3,5-triphenylpyrrol (11):

Reaktionsbedingungen: 48 Stunden Rückfluß, Abfiltrieren des nach dem Erkalten entstandenen Niederschlages. Ausbeute: 38%, C₂₄H₂₀N₂O, Schmelzpunkt: 255°C, ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.25 (s 3H Methyl), 6.01 (s 1H Pyrrol), 6.58-6.95 (m 15H Phenyl), 8.08 (s 1H N-H); MS: M⁺ = 352 m/z.

c) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Aminopyrrole
(Figur 1) (12-18)

30 5-15g Amids (8-11) wurden in Glykol mit 10 Äquiv. Kaliumhydroxid bis zur vollständigen Umsetzung (DC-Kontrolle) Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von 200 ml Wasser und anschließende mehrmalige Extraktion mit Methylchlorid kann das Produkt analysenrein erhalten werden.

1-Amino-2-methyl-5-phenylpyrrol (14):

Reaktionsbedingungen: 36 Stunden Rückfluß.

40 Ausbeute: 2,82g (16.3 mmol) 88 %, C₁₁H₁₂N₂, Schmelzpunkt: 92°C, ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 2.23 (s 3H Methyl), 5.48 (s 2H NH₂), 5.75 (d 1H Pyrrol), 6.04 (d 1H Pyrrol), 7.05-7.68 (m 5H Phenyl); MS: M⁺ = 172 m/z.

45 1-Amino-2-methyl-5-isopropylpyrrol (15):

Reaktionsbedingungen: 16 Stunden Rückfluß.

Ausbeute: 5,43g (39.3 mmol) 88%, C₈H₁₄N₂, Schmelzpunkt: 21-24°C, ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.24 (d 6H CH(CH₃)₂ J = 7 Hz), 2.23 (s 3H CH₃), 5 3.10 (Septett 1H CH(CH₃)₂, 4.09 (s breit 2H NH₂), 5.70 (d 1H Pyrrol J = 3Hz), 5.74 (d 1H Pyrrol J = 3Hz); MS: M⁺ = 138 m/z.

1-Amino-2-methyl-5-(2-methylphenyl)pyrrol (16):

10 Reaktionsbedingungen: 12 Stunden Rückfluß

Ausbeute: 7,54g (33 mmol) 37%, C₁₄H₁₆N₂O, Schmelzpunkt: 146°C, ¹H NMR (CDCl₃): (2 Isomere im Verhältnis 0.8:1) δ 1.52 (s 3H CH₃), 1.88 (s 3H CH₃), 2.15 (s 3H CH₃), 2.19 (s 3H CH₃), 2.24 (s 3H CH₃), 2.26 (s 3H CH₃), 5.95-6.06 (m 4H Pyrrol), 7.13-7.23 (m 8H Phenyl), 7.65 (s 1H breit N-H), 7.82 (s 1H breit N-H); MS: M⁺ = 228 m/z.

1-Amino-2,3,5-triphenylpyrrol (18):

20 Reaktionsbedingungen: 36 Stunden Rückfluß.

Ausbeute: 2,62g (8.4 mmol) 85 %, C₂₂H₁₈N₂, Schmelzpunkt: 179°C, ¹H NMR (CDCl₃): δ 5.53 (s 2H NH₂), 6.46 (s 1H Pyrrol), 7.05-7.79 (m 15H Phenyl); MS: M⁺ = 310 m/z.

d) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-R-azol-1-ylimine) (Figur 2) (22-31)

30 2-3 g eines N-Aminoazols (12-21) (2,2 mequ) und ein Moläquiv. Diacetylpyridin wurden in möglichst wenig Methanol (4-8) ml gelöst und mit wenigen Tropfen Ameisensäure für mindestens 12 Stunden gerührt. Je nach Substitution am Pyrrol mußte die Reaktionslösung auch Rückfluß erhitzt werden. Das Diimin konnte in den 35 meisten Fällen nach Ende der Reaktion abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde in einigen Fällen noch N-Aminopyrrol zugegeben, oder das Diimin aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert, um das Monoimin abzutrennen. Diphenyl- und Triphenylaminopyrrol wurden in 40 Propionsäure bis zu 48 Stunden Rückfluß erhitzt. Reaktionsbedingungen, Ausbeute und spektroskopische Daten werden bei den einzelnen Verbindungen angeführt.

2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-dimethylpyrrol-1-ylimin) (22):

45 Durchführung wie oben beschrieben:

Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 16 Stunden; das Diimin wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 77,1 %, Schmelzpunkt: 174-178 °C; C₂₁H₂₅N₅; ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.1 (s 12H Methyl), 2.45 (s 6H 5 CH₃C=N), 5.95 (s 4H Pyrrol), 7.95 (t 1H p Pyridin), 8.51 (d 2H m Pyridin); MS: M⁺ = 347 m/z.

2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin) (23):

10 Durchführung wie oben beschrieben:

Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur 12 Stunden, Rückfluß 2 Stunden; das Diimin wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, mit Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 72,5 %, Schmelzpunkt: 198-203 °C; C₂₉H₄₁N₅; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.20 (d 24H CH(CH₃), 2.32 (s 6H CH₃C=N), 2.64 (m 4H CH(CH₃)), 5.94 (s 4H Pyrrol), 7.95 (t 1H p Pyridin), 8.51 (d 2H m Pyridin); MS: M⁺ = 460 m/z.

20 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-phenylpyrrol-1-ylimin)] (24):

Zu einer Lösung von 1,5g (8,7 mmol) 1-Amino-2-methyl-5-phenylpyrrol (14) in 30 ml Methanol wurden 0,71g (4,4 mmol) Diacetylpyridin und 3 Tropfen Ameisensäure gegeben. Nach vier Tagen Rückfluß erhitzen wurde das Reaktionsgemisch auf -18°C abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Durch Einengen und nochmaliges Abkühlen konnte das Produkt vollständig abgetrennt werden.

30 Ausbeute: 0,83g (1,8 mmol) 40%, C₃₁H₂₉N₅, Schmelzpunkt: 115°C; ¹H NMR(DMSO-d₆): δ 1.99 (s 6H Methyl), 2.06 (s 6H Methyl), 6.00 (d 2H Pyrrol), 6.31(d 2H Pyrrol), 7.04-7.38 (m 10H Phenyl) 8.16 (m 2H Pyridin), 8.47 (m 2H Pyridin); MS: M⁺ = 471 m/z.

35 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-isopropylpyrrol-1-ylimin)] (25):

Zu einer Lösung von 2,71g (19,5 mmol) 1-Amino-2-methyl-5-isopropylpyrrol (15) in 50 ml Methanol wurden 1,59g (9,7 mmol) Diacetylpyridin und 5 Tropfen Ameisensäure gegeben. Nach vier Tagen Rückfluß erhitzen wurde das Reaktionsgemisch auf -18°C abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Durch Einengen und nochmaliges Abkühlen konnte das Produkt vollständig abgetrennt werden.

Ausbeute: 1,94g (4,8 mmol) 49%, C₂₅H₃₃N₅, Schmelzpunkt: 54°C; ¹H NMR(CDCl₃): δ 1.19 (d 12H CH(CH₃)₂ J = 7 Hz), 2.05 (s 6H CH₃), 2.35 (s 3H CH₃), 2.73 (m 1H CH(CH₃)₂), 5.89-5.92 (m 4H Pyrrol), 7.93 (t 1H Pyridin), 8.47 (d 2H Pyridin) MS: M⁺ = 403 m/z.

5

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-(2-methylphenyl))pyrrol-1-ylimin] (26):

2g (11 mmol) 1-Amino-2-methyl-5-(2-methylphenyl)pyrrol (16),
10 876mg (5,4 mmol) Diacetylpyridin und drei Tropfen Ameisensäure wurden in 30 ml Methanol 48 Stunden Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und noch mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen.

15

Ausbeute: 2,44g (4,9 mmol) 91%, C₃₃H₃₃N₅, Schmelzpunkt: 58°C; ¹H NMR(CDCl₃): δ 2.13 (s 3H CH₃), 2.38 (s 3H CH₃), 2.56 (s 3H CH₃), 6.27 (m 2H Pyrrol), 6.35 (m 2H Pyrrol), 7.23-7.46 (m 8H Phenyl), 8.00 (t 1H Pyridin), 8.44 (d 2H Pyridin) MS: M⁺ = 499 m/z.

20

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diphenylpyrrol-1-ylimin)] (27):

3g (12,8 mmol) 1-Amino-2,5-diphenylpyrrol (17) und 1,04g (6,4 mmol) Diacetylpyridin wurden 12 Stunden in Propionsäure Rückfluß 25 erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurde auf die Hälfte eingengt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 0,75g (1,3 mmol) 10,2%, C₄₁H₃₃N₅, Schmelzpunkt:
30 228-231°C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.70 (s 6H Methyl), 6.44 (s 4H Pyrrol), 7.07-7.50 (m 20H Phenyl), 7.88 (m 1H Pyridin), 8.38 (m 2H Pyridin); MS: M⁺ = 595m/z.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,3,5-triphenylpyrrol-1-ylimin)] (28):
35

1,5g (4,8 mmol) 1-Amino-2,3,5-triphenylpyrrol (18) und 0,39g (2,4 mmol) Diacetylpyridin wurden in 20 ml Propionsäure 2 Tage Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Ethanol gelöst und 40 bei -18 °C auskristallisiert. Durch Einengen und nochmaliges Auskristallisieren konnte das Produkt vollständig isoliert werden.

Ausbeute: 0,83g (1,1 mmol) 47%, C₅₃H₄₁N₅, Schmelzpunkt: 132°C; ¹H NMR(DMSO-d₆): δ 1.68 (s 6H Methyl), 6.75 (s 2H Pyrrol), 7.00-7.51 45 (m 30H Phenyl), 8.04 (m 1H Pyridin), 8.24 (m 2H Pyridin); MS: M⁺ = 747m/z.

2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methylindol-1-ylimin) (29):

0,71g (4,9 mmol) 1-Amino-2-methylindol (19) (M.Somei, M.Natsume, Tetrahedron Lett., 5 (1974) 461) gelöst in 10 ml Methanol wurden mit 0,4g (2,4mmol) Diacetylpyridin versetzt und anschließend 12 Stunden Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 0,75g (1,8 mmol) 73 %, C₂₇H₂₅N₅, Schmelzpunkt: 65°C, ¹H NMR(CDCl₃): δ 2.43 (s 6H Methyl), 2.53 (s 6H Methyl), 6.43 (d 2H Pyrrol), 6.96-8.55 (m 11H Phenyl, Pyridyl); MS: M⁺ = 420 m/z.

2,6-Diacetylpyridin-di-carbazol-N-ylimin (30):

15 2-3 g N-Aminocarbazols (20) (J.Klein, L. Davis, G. Olsen, G. Wong, F. Huger, J. Med. Chem., 39 (1996) 570) (2,2 Äquiv.) und ein Äquiv. Diacetylpyridin wurden in wenig Methanol (5 ml) gelöst und für 8 Stunden Rückfluß erhitzt (1 ml Ameisensäure wurde vorher zugegeben). Die Lösung ließ man erkalten und filtrierte das
20 Diimin ab. Nach Trocknen am Hochvakuum erhielt man das Produkt in 75,1 % Ausbeute.

Schmelzpunkt: 184-188 °C; C₃₃H₂₅N₅; ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.61 (s 6H CH₃C=N), 7.95 (t 1H p Pyridin), 8.51 (d 2H m Pyridin), 7.2 (m 8H)
25 7.4 (m4H) 8.1 (m 4H) Carbazol; MS: M⁺ = 491 m/z.

2,6-Diacetylpyridin-bis-(3,5-dimethyl-1,2,4-triazol-4-ylimin) (31):

30 960 mg 4-Amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol (21) (R. Herbst, J. Garrison, J. Org. Chem., 18, (1953), 872-876) und 698 mg 2,6-Diacetylpyridin und 30 mg p-Toluolsulfonsäure wurden in 30 ml o-Dichlorbenzol für 8 Stunden Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten fügte man langsam unter guter Rührung eine Mischung Hexan/Ether
35 1:1 zu um das Diimin auszufällen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das bräunliche Pulver noch einmal digeriert, erneut abdekantiert und dann am Hochvakuum getrocknet. 1,41 g (94,0 %), Schmelzpunkt: 252 °C Zersetzung; C₁₇H₂₁N₉; ¹H NMR (CD₃CN): δ 2.25 (s 12H Methyl), 2.58 (s 6H CH₃C=N), 8.11 (t 1H p Pyridin), 8.45 (d 2H m Pyridin); MS: M⁺ = 351 m/z.

2,5-Diformylthiophen-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin): (Figur 2) (32)

45 474 mg N-Amino-2,5-diisopropylpyrrol (13) und 200 mg 2,5-Diformylthiophen wurden in 10 ml Methanol gelöst und für 2 Stunden Rückfluß erhitzt (0,5 ml Ameisensäure wurden vorher zugegeben).

Die Lösung ließt man erkalten und filtriert das Diimin ab. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man 510 mg (81,8 %) Produkt.

Schmelzpunkt: 134–137 °C; C₂₆H₃₆N₄S; ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.00 (s 24H 5 CH(CH₃), 2.81 (m 4H CH(CH₃)), 5.68 (s 4H Pyrrol), 7.12 (s 2H Thiophen), 8.24 (s 2H Formyl); MS: M⁺ = 437 m/z.

e) Metallkomplexe (Figur 3) (34–52)

10 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-dimethylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂ (34):

In ein trockenens Schlenkrohr wurden 20 ml 2-Butanol gegeben und über eine Glasfritte 5 Minuten lang Argon eingeleitet bis das Lösungsmittel vollständig mit Argon gesättigt war. Dann wurden 200 mg 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-methylpyrrol-1-ylimin) (22) und 73 mg Eisen(II)chlorid zugegeben und für 1 Stunde auf 80°C erhitzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgrün und es bildete sich ein Niederschlag mit derselben Farbe. Nach Erkalten ließ man den Niederschlag absitzen und dekantierte die überstehende Lösung ab. Der Rest an 2-Butanol wurde am Hochvakuum abgezogen, der Rückstand gepulvert und mehrmals mit absolutem Methylenchlorid extrahiert. Die grüne Methylenchloridphase wurde abgezogen, Rückstand 195 mg (72 %); C₂₁H₂₅N₅FeCl₂; Mr: 474,2 g/mol; NMR: paramagnetisch; MS: M⁺ = 474 m/z.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-dimethylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₃ (35):

30 In ein trockenens Schlenkrohr wurden 20 ml absolutes Methylenchlorid, 367 mg 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-methylpyrrol-1-ylimin) (22) und 175 mg Eisen(III)chlorid gegeben; die Lösung färbte sich sofort dunkelbraun und es bildete sich ein Niederschlag mit derselben Farbe. Nach 15 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde das Methylenchlorid am Hochvakuum abgezogen und der braune Rückstand zwei mal mit absolutem Hexan (10 ml) digeriert und jeweils abdekantiert. Das so erhaltene Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 420 mg (78.0 %), C₂₁H₂₅N₅FeCl₃; Mr: 509,6 g/mol; NMR: para-magnetisch.

40 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-dimethylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂ (36):

In ein trockenens Schlenkrohr wurden 10 ml 2-Butanol gegeben und über eine Porzellanfritte 5 Minuten lang Argon eingeleitet bis das Lösungsmittel vollständig mit Argon gesättigt war. Dann wurden 150 mg 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-methylpyrrol-1-ylimin)

(22) und 56 mg Kobalt(II)chlorid zugegeben und für 1 Stunde auf 80° C erhitzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelbraun und es bildete sich ein Niederschlag mit derselben Farbe. Nach Erkalten ließ man den Niederschlag absitzen und dekantierte die überstehende Lösung ab. Der Rest an 2-Butanol wurde am Hochvakuum abgezogen, der Rückstand gepulvert. 155 mg (75,2 %); $C_{21}H_{25}N_5CoCl_2$; Mr: 477,3 g/mol; NMR: paramagnetisch.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂ (37):

30 ml 2-Butanol wurden in ein trockenes Schlenkrohr gegeben und für 5 Minuten mit Argon gespült. Nach der Zugabe von 1.0 g 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin) (23) und 274 mg Eisen(II)chlorid wurde die dunkelgrüne Lösung für 2 Stunden bei 80° C gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann am Hochvakuum abgezogen, der Rückstand gepulvert und mehrmals mit 100 ml absolutem Methylenchlorid extrahiert. Nach Abziehen von Methylenchlorid blieben 1,04 g (81,5 %) grünes Pulver zurück. $C_{29}H_{41}N_5FeCl_2$; Mr: 586,4 g/mol; NMR: paramagnetisch.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₃ (38):

25 In ein trockenens Schlenkrohr wurden 20 ml absolutes Methylenchlorid, 400 mg 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin) (23) und 141 mg Eisen(III)chlorid gegeben; die Lösung färbte sich sofort dunkelbraun. Nach 15 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wurde das Methylenchlorid am Hochvakuum abgezogen und der braune Rückstand zwei mal mit absoluten Hexan (10 ml) digeriert und jeweils abdekantiert. Das so erhaltene Produkt wurde am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 461 mg (85,2 %), $C_{29}H_{41}N_5FeCl_3$, Mr: 621,9 g/mol, NMR: paramagnetisch.

35 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂ (39):

In ein trockenens Schlenkrohr wurden 50 ml absolutes Tetrahydrofuran, 500 mg 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin) (23) und 141 mg Kobalt(II)chlorid gegeben. Die Lösung färbte sich sofort dunkelbraun und es bildete sich ein Niederschlag mit derselben Farbe. Nach 12 Stunden Röhren wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen, der braune Rückstand zweimal mit absolutem Hexan digeriert, jeweils von der überstehenden Lösung abdekantiert und getrocknet. 450 mg (70,2 %); $C_{29}H_{41}N_5CoCl_2$; Mr: 589,5 g/mol.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-phenylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂ (40):

Eine Lösung von 0,14g (1,1 mmol) Eisen(II)chlorid und 0,48g (1,0 mmol) 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-phenylpyrrol-1-ylimin) (24) wurden in 30 ml 2-Butanol bei 40°C über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter Argon abfiltriert und mehrmals mit absolutem Ether gewaschen.

10 Ausbeute: 0,23g (0,4 mmol) 37%, C₃₁H₂₉FeCl₂N₅, Schmelzpunkt: >350°C (Zers.); IR: KBr (cm⁻¹) 3071(w), 2919(w), 1640(s), 1605(s), 1514(m), 1445(m), 1373(s), 1298(w), 1273(w), 1204(w), 1074(w), 1026(w), 810(w), 756(s), 698(m), 605(w), 565(w), 497(w).

15 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-phenylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂ (41):

0,41g (0,9 mmol) Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-phenylpyrrol-1-ylimin) (24) und 0,12g (0,9 mmol) Kobalt(II)chlorid wurden 20 in 30 ml THF gelöst und anschließend zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch vollständige Ausfällung mit Ether und mehrmaliges Waschen des filtrierten Produktes mit Ether kann die Verbindung analysenrein erhalten werden.

25 Ausbeute: 0,29g (0,5 mmol) 54%, C₃₁H₂₉Cl₂CoN₅, Schmelzpunkt: >350°C (Zers.); IR: KBr (cm⁻¹) 3071(w), 3031(w), 2917(w), 1601(m), 1576(m), 1514(s), 1474(w), 1445(m), 1375(s), 1331(s), 1300(w), 1271(m), 1205(w), 1180(w), 1026(m), 810(w), 752(s), 729(m), 698(s); MS: M+ - Cl = 566 m/z.

30 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-isopropylpyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂ (42):

Eine Lösung von 0,27g (2,1 mmol) Eisen(II)chlorid und 0,86g (2,1 mmol) 2,6-Diacetyl-pyridin-bis-(2-methyl-5-isopropylpyrrol-1-ylimin) (25) wurden in 150 ml 2-Butanol bei 40°C über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde unter Argon abfiltriert und mehrmals mit absolutem Ether gewaschen.

40 Ausbeute: 0,82g (1,5 mmol) 72%, C₂₅H₃₃FeCl₂N₅, Schmelzpunkt: >350°C (Zers.); IR: KBr (cm⁻¹) 2963(s), 2925(s), 2871(m), 1615(w), 1578(s), 1449(w), 1402(s), 1373(s), 1362(m), 1267(s), 1223(w), 1202(m), 1105(w), 1026(m), 812(m), 748(s).

45 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-isopropylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂ (43):

0,8g (2,0 mmol) Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-isopropylpyrrol-1-ylimin) (25) und 0,26g (2,0 mmol) Kobalt(II)chlorid wurden in 15 ml THF suspendiert und anschließend zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch vollständige Ausfällung mit Ether und 5 mehrmaliges Waschen des filtrierten Produktes mit Ether kann die Verbindung analysenrein erhalten werden.

Ausbeute: 0,99g (1,9 mmol) 94%, $C_{25}H_{33}Cl_2CoN_5$, Schmelzpunkt: >350°C (Zers.); IR: KBr (cm^{-1}) 2963(s), 2925(m), 2871(m), 1624(m),
10 1578(s), 1447(w), 1402(s), 1373(s), 1362(s), 1333(w), 1269(s),
1204(w), 1103(w), 1026(m), 812(m), 748(s); MS: $M^+ - Cl = 498$ m/z.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-(2-methylphenyl))pyrrol-1-ylimin)]-FeCl₂ (44):

15 0,98g (2 mmol) 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-(2-methylphenyl))pyrrol-1-ylimin) (26) und 0,25g (2 mmol) Eisen(II)chlorid wurden in 40 ml Argon gesättigtem 2-Butanol 12 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen.
20

Ausbeute: 0,80g (1,3 mmol) 65%, $C_{33}H_{33}FeCl_2N_5$, Schmelzpunkt: >350°C (Zers.); IR: KBr (cm^{-1}) 2952 (w), 2921(w), 1624 (w), 1603 (w),
1578 (w), 1516 (m), 1479 (w), 1437 (m), 1373 (s), 1294 (m), 1283 (m),
25 1202 (w), 1028 (w), 806 (m), 754 (s), 733 (m).

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-(2-methylphenyl))pyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂ (45):

30 1,4g (2,8 mmol) 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methyl-5-(2-methylphenyl))pyrrol-1-ylimin) (26) und 0,36g (2,8 mmol) Kobalt(II)chlorid wurden 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Der in THF gelöste Teil des Komplexes wurde anschließend 35 mit Ether vollständig ausgefällt und abermals abfiltriert.

Ausbeute: 0,69g (1,1 mmol) 39%, $C_{33}H_{33}Cl_2CoN_5$, Schmelzpunkt: >350°C (Zers.); IR: KBr (cm^{-1}) 2921(w), 1626(m), 1578(m), 1514(m),
1479(w), 1437(w), 1373(s), 1327(w), 1296(m), 1269(w), 1204(m),
40 1124(w), 1099(w), 1026(m), 810(w), 756(s), 733(m), MS: $M^+ - Cl = 593$ m/z.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methylindol-1-ylimin)]-FeCl₂ (46):

45 Zu einer Lösung von 0,12g (0,1 mmol) Eisen(II)chlorid in 50 ml 2-Butanol wurden 0,4g (0,1 mmol) 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methylindol-1-ylimin) (29) gelöst in 100 ml 2-Butanol langsam zuge-

tropft. Nach zwei Stunden Rühren bei 40°C wurde der entstandene Niederschlag unter Argon abfiltriert und anschließend mehrmals mit Ether digeriert.

5 Ausbeute: 277mg (0,5 mmol) 53 %, C₂₇H₂₅Cl₂FeN₅, Schmelzpunkt: > 350°C (Zers.), IR (KBr) cm⁻¹: 2917(w), 1609(m), 1574(m), 1555(w), 1476(w), 1452(s), 1373(s), 1344(m), 1321(m), 1306(m), 1271(m), 1225(s), 775(m), 742(s).

10 [2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methylindol-1-ylimin)]-CoCl₂ (47):

0,29g (0,67 mmol) 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2-methylindol-1-ylimin) (29) und 88mg (0,67 mmol) Kobalt(II)chlorid wurden in 50 ml THF gelöst und anschließend zwölf Stunden bei Raumtemperatur ge-15 röhrt. Durch vollständige Ausfällung mit Ether, Filtration und mehrmaliges Waschen mit Ether kann das Produkt analysenrein isoliert werden.

Ausbeute: 217mg (0,40 mmol) 58 %, C₂₇H₂₅Cl₂CoN₅, Schmelzpunkt: > 20 350°C (Zers.), IR (KBr) cm⁻¹: 3054(w), 2917(w), 1609(m), 1576(m), 1553(w), 1452(s), 1373(s), 1348(s), 1321(s), 1306(m), 1269(m), 1227(m), 1205(w), 1028(w), 1014(w), 812(m), 775(m), 742(s); MS: M⁺ -Cl = 514 m/z.

25 (2,6-Diacetylpyridin-di-carbazol-N-ylimin)-FeCl₂ (48):

15 ml 2-Butanol wurden in ein trockenes Schlenkrohr gegeben und für 5 Minuten mit Argon gespült. Nach der Zugabe von 240 mg 2,6-Diacetylpyridindicarbazol-N-ylimin (30) und 78 mg Eisen(II)chlorid wurde die dunkelbraune Lösung für 2 Stunden bei 80°C geröhrt. Nach dem Erkalten wurden das Lösungsmittel abdekan-tiert und der braune Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Aus-beute: 151 mg (49,6 %) C₃₃H₂₅N₅FeCl₂; Mr: 618,4 g/mol.

35 (2,6-Diacetylpyridin-di-carbazol-N-ylimin)-CoCl₂ (49):

In 20 ml absolutem Tetrahydrofuran wurden 240 mg 2,6-Diacetylpy-ridindicarbazol-N-ylimin (30) und 78 mg Eisen(II)chlorid gegeben. Die dunkelbraune Lösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur ge-40 röhrt und anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum ab-gezogen. Ausbeute: 110 mg (87,3 %) C₃₃H₂₅N₅CoCl₂; Mr: 621,4 g/mol.

[2,6-Diacetylpyridin-bis-(3,5-dimethyl-1,2,4-triazol-4-ylimin)]FeCl₂ (50):

250 mg 2,6-Diacylpyridin-bis-(2,5-dimethyl-1,2,4-triazol-4-ylimin) (31) und 450 mg Eisen(II)chlorid (5 Äquiv.) wurden in 100 ml absolutem Ethanol gelöst beziehungsweise suspendiert. Die blaue Lösung wurde für 12 Stunden bei 50 °C gerührt und dann das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Violetter Rückstand, 700 mg.

[2,5-Diformylthiophen-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin)]-CoCl₂ (51):

10 20 ml 2-Butanol wurden in ein trockenes Schlenkrohr gegeben und für 5 Minuten mit Argon gespült. Nach der Zugabe von 250 mg 2,5-Diformylthiophen-bis-(2,5-diisopropylpyrrol-1-ylimin) (32) und 73 mg Kobalt(II)chlorid wurde die dunkelgrüne Lösung für 15 Stunden bei 80° C gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand gepulvert. Ausbeute: 285 mg (93,2 %) grünes Pulver. C₂₆H₃₆N₅SCoCl₂; Mr: 566,5 g/mol.

f) Polymerisationen

20 Ethylenpolymerisation

Standardpolymerisationsverfahren

In einem inertisierten Kolben mit mechanischem Rührer und Ethylenleitungsrohr wurden 150 ml (bzw. 250 ml) Toluol vorgelegt. Dazu wurden soviele ml einer 30%igen Lösung von Methylaluminoxan (MAO) in Toluol gegeben, daß man, bezogen auf den später zugesetzten Katalysatorkomplex, 100 Äquivalente einsetzte. Gegebenenfalls wurden 12,5 ml (bzw. 25 ml) 1-Hexen zugegeben. Dann wurden 30 50 mmol (bzw. 100 mmol) des zu untersuchenden Komplexes dazugegeben. Es wurde ein Ethylenstrom von 40 l/h durch die Reaktionslösung geleitet und eine Temperatur von 30°C eingestellt. Nach 1 h wurde die Reaktion durch Zugabe eines Gemisches aus 15 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Methanol gestoppt. Wenn ein Niederschlag zu beobachten war, wurde der Rückstand gewaschen und anschließend unter leichtem Vakuum getrocknet. War kein Niederschlag zu beobachten, wurden die Phasen getrennt und die polare Phase mit 100 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter Vakuum entfernt.

In den Tabellen 1 und 2 sind Einzelheiten zu den Polymerisationen von Ethylen mit Eisen- (Tabelle 1) bzw. Cobalt-Katalysatoren (Tabelle 2) dargestellt. Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Polymeranalytik des entstandenen Polyethylen (Tabelle 3: Polyethylen mit-

tels Eisenkatalysatoren, Tabelle 4: Polyethylen mittels Cobaltkatalysatoren)

Tabelle 1: Ethylenpolymerisation mit Eisen-Katalysatoren

5

Polymerisations-	Kataly-sator	Ansatzgröße [µmol]	Comonomer	Polyme-raustrag [g]	Aktivi-tät ¹ [gPE/ mmol- Kat.xh]
V ²¹	V ³	100		32	320
V ²²	V ³	100	Hexen	14,5	145
1	37	100		19	190
2	37	50	Hexen	20,2	404
3	34	100		56,5	565
4	34	100	Hexen	69	690
5	48	50		16 (Öl)	320
6	48	50	Hexen	46 (Öl)	920
7	46	50		16	320
8	46	50	Hexen	15,5	310
9	42	50		4	80
10	42	50	Hexen	49	980
11	40	50		3,6	72
12	40	50	Hexen	3,7	74
13	44	50		1,5	30
14	44	50	Hexen	4,8	96
15	35	50		1,0	20

30

¹ Bei Ölen bezogen auf die isolierbare Ausbeute

² Vergleichsversuch

³ 2,6-Diacetylpyridin-bis-(2,6-dimethylphenylimin)-FeCl₂

35

Tabelle 2: Ethylenpolymerisation mit Cobalt-Katalysatoren

40

Polymerisations-	Kataly-sator	Ansatzgröße [µmol]	Comonomer	Polyme-raustrag [g]	Aktivi-tät ¹ [gPE/ mmol- Kat.xh]
16	36	100		1	10
17	36	100	Hexen	24	240
18	39	100		5	50
19	39	100	Hexen	0,6	6

45

	20	49	50		2 (Öl)	40
	21	49	50	Hexen	2,5 (Öl)	50
5	22	51	50		0,2 (Öl)	4
	23	51	50	Hexen	0,1 (Öl)	2
	24	47	50		0,2	4
	25	47	50	Hexen	0,6	12
	26	43	50		8,6	172
10	27	43	50	Hexen	11,5	230
	28	41	50		11,2 (Öl)	224
	29	41	50	Hexen	24,2 (Öl)	482
	30	45	50		0,6 (Öl)	12
	31	45	50	Hexen	1,5 (Öl)	30

15 ¹ Bei Ölen bezogen auf die isolierbare Ausbeute

Tabelle 3: Polymeranalytik Polyethylen (Eisen-Katalysatoren)

Polyme- risation	eta-Wert [dl/g]	DSC ₁ [°C]	M _w ²	Mn ³	M _w /Mn	Dichte [g/cm ³]
V ⁴ 1	2,72	135	318385	7036	45	0,9596
V ⁴ 2	2,71	138	245448	4172	59	0,9625
1	1,6	131	112907	6483	17,4	0,9600
2	2,45	131	205544	9298	22,1	0,9541
3	0,1	118	3401	1273	2,7	0,9241
4	0,1	117	3251	1440	2,3	0,9283
7	0,06	63	1509	727	2,1	0,8913
8	0,12	63	1477	839	1,8	0,9061
9	0,44	120	14084	1158	12,2	0,9177
10	0,61	121	29937	1849	16,2	0,9245
11	0,22	121	5438	1320	4,1	0,9338
12	0,21	119	5956	1224	4,9	0,9317
13	0,31	123	8183	1329	6,2	0,9387
35	14	0,18	119	4737	1356	3,5
	15	0,1	117	2281	847	2,7

1 Differentialthermoanalyse

2 gewichtsmittleres Molekulargewicht

40 3 zahlenmittleres Molekulargewicht

4 Vergleichsversuch

5 Hexengehalt: 2,4 mol-%

Tabelle 4: Polymeranalytik Polyethylen (Cobalt-Katalysatoren)

Polymerisation	eta-Wert [dl/g]	DSC ₁ [°C]	M _w ²	Mn ³	M _w /Mn	Dichte [g/cm ³]
5	16	0,1	118	3582	1000	3,6
	17	0,05	83	879	659	1,3
	18	0,45	127	13600	3181	4,3
	19	0,48	126	9564	2735	3,5
	24	0,13	120	5896	1478	4,0
	25	0,1	65	1323	719	1,8
	26	0,27	124	4985	1949	2,6
10	27	0,17	123	4565	1796	2,5
						0,9528

¹ Differentialthermoanalyse² gewichtsmittleres Molekulargewicht¹⁵ ³ zahlenmittleres Molekulargewicht

Die Polymerisate der Polymerisationen 3 und 4 sowie der Polymerisationen 5 und 6 wurden NMR-spektroskopisch (mittels ¹H- und ¹³C NMR-Spektroskopie) genauer untersucht. Die Tabellen 5 bzw. 6 zeigen die entsprechenden Daten.

Tabelle 5: NMR-spektroskopisch ermittelte Daten der Polymerisate der Polymerisationen 3 und 4:

25

Verzweigungstypen (in Methylengruppen/1000C)

Polymerisation	Σ Me-thyl-verzw. ¹	Σ Ethyl-verzw. ¹	Σ Butyl-verzw. ¹	Σ Pentyl-verzw. ¹	Σ >C ₆ -Verzw. ¹	Gesamtsumme Me/1000 C ²
30	3,5	0,8	0	3,4	15,9	23,6
35	4 ³	1,9	9,1	6,2	26,8	50,9

¹ Summe der entsprechenden Verzweigungen² Gesamtsumme an Methylengruppen pro 1000 C-Atome³ Die Probe enthält 1,8 mol-% Hexen

40

Doppelbindungen/1000C

Polymerisation	VinylDB ⁴	transDB
3	18	1,7
45	4	10,1

4 Anzahl Doppelbindungen pro 1000 C-Atome

Tabelle 6: NMR-spektroskopisch ermittelte Daten der Polymerisate
der Polymerisationen 5 und 6:

5

Verzweigungstypen (in Methylendgruppen/1000C)

	Polyme- risation	Σ Me- thyl- verzw. ¹	Σ Ethyl- verzw. ¹	Σ Butyl- verzw. ¹	Σ -C ₆ -Verzw. .1	Gesamt- summe Me/1000C ²
10	5	19	71	11	80	181
	6	17	71	15	79	182

15 ¹ Summe der entsprechenden Verzweigungen² Gesamtsumme an Methylendgruppen pro 1000 C-Atome

Doppelbindungen/1000C

20

Polymerisa- tion	Vi- nyl	Vinyli- den	cis/ trans	CH=C<
5	1,1	0,2	4,3	0,6
6	1,1	0,2	4,8	0,4

25

Oligomere: Polymerisation von Ethylen mit Komplex 20

Nach der Polymerisation wurde die Reaktionslösung mit Methanol/HCl aufgearbeitet und die wäßrige Phase von der Toluolphase getrennt. Ein kleiner Teil der organischen Phase wurde unbehandelt bezüglich der Zusammensetzung untersucht. Der Rest wurde aufgearbeitet, indem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Man erhält 2g eines Öls. Sowohl die unbehandelte Phase als auch das Öl wurden gaschromatographisch untersucht. Tabelle 7 zeigt die ermittelte Verteilung der Kohlenstoffketten.

Einwaage toluolische Lösung: 0,3892g, Einwaage Öl: 0,2467g

Tabelle 7:

40

Verteilung in mg in der Probe:

Probe	<C ₆	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈
Lösung	3	7,1	9,8	7,2	4	1,9	0,9	0,4	0,4
Öl					14,4	67,4	73,2	45,1	36,6

Selektivitäten in %

Probe	<C ₆	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈
Lösung	8,6	20,5	28,5	20,7	11,5	5,5	2,6	1,2	1,2
Öl					6,1	28,5	30,9	19	15,5

5 Es ist offensichtlich, daß bei der Aufarbeitung der Probe die niedermolekularen, leicht flüchtigen Anteile zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt wurden. Die nicht aufgearbeitete Probe besitzt praktisch keine Bestandteile, die mehr als 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

10

Propenpolymerisation

Die Propenpolymerisation wurde analog der Ethylenpolymerisation durchgeführt, wobei Propylen statt Ethylen verwendet wurde.

15

Katalysator: Komplex 34, Ansatzgröße: 50 mmol, Polymeraustrag: 15g (Öl), Aktivität (gPE/mmolKatxh): 300.

20 g) Trägerkatalysatoren:

Trägerherstellung

Zu einer Suspension von 160 g Kieselgel (ES70X, Crosfield) in 25 1500 ml Heptan wurden innerhalb von 1 h 170 ml einer 2 molaren Lösung von Trimethylaluminium in Heptan getropft. Es wurde für 1 h gerührt und anschließend abfiltriert. Der Rückstand wurde zweimal mit Heptan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

30 Beladung

Zu einer Suspension von 10 g des hergestellten Trägers in 35 ml Toluol wurden 119 mg des Komplexes 34 und 6,8 ml Methylaluminoxan (MAO; 30%-ige Lösung in Toluol) zugegeben. Man ließ 30 min. röhren, filtriert ab, wusch den Rückstand zweimal mit Toluol und trocknete anschließend den Rückstand im Vakuum. Man erhält den Katalysator als rieselfähiges Pulver.

35

Polymerisation

40 In einem gerührten 11-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 450 ml iso-Butan und 60 mg MAO (als 30%-ige Lösung in Toluol) vorgelegt. Dann wurden 176 mg des geträgerten Katalysators mit weiteren 50 ml iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min. wurde die Polymerisation durch Entspannen der Poly-

45

merisationsmischung im Autoklaven abgebrochen. Man erhält 120 g Polyethylen; eta-Wert: 0,6 dl/g.

In den folgenden Figuren zeigt:

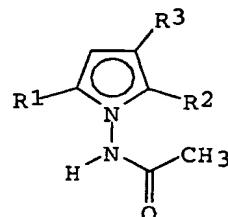
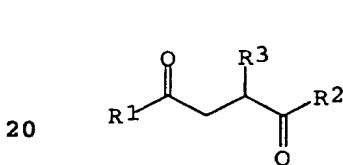
5

Figur 1: 1,4-Diketone: 1 - 7, N-Acetamid-Pyrrole: 8 - 11, N-Amino-Heterocyclen: 12 - 21; Me = Methyl, i-Pr = Isopropyl, Ph = Phenyl, o-Tol = ortho-Tolyl, R = Me

10 Figur 2: Liganden: 22 - 32; Me = Methyl, i-Pr = Isopropyl, Ph = Phenyl, o-Tol = ortho-Tolyl

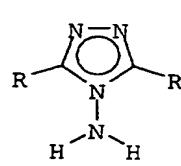
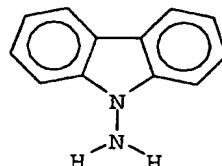
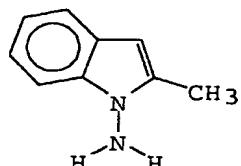
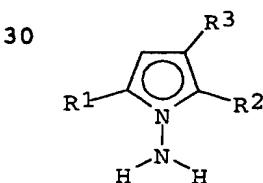
Figur 3: Metallkomplexe: 34 - 52; Me = Methyl, i-Pr = Isopropyl, Ph = Phenyl, o-Tol = ortho-Tolyl

15



1 R¹ = R² = Me, R³ = H
 2 R¹ = R² = Me, R³ = H
 3 R¹ = Me, R² = Ph, R³ = H
 25 4 R¹ = Me, R² = i-Pr, R³ = H
 5 R¹ = Me, R² = o-Tol, R³ = H
 6 R¹ = R² = Me, R³ = H
 7 R¹ = R² = Me, R³ = H

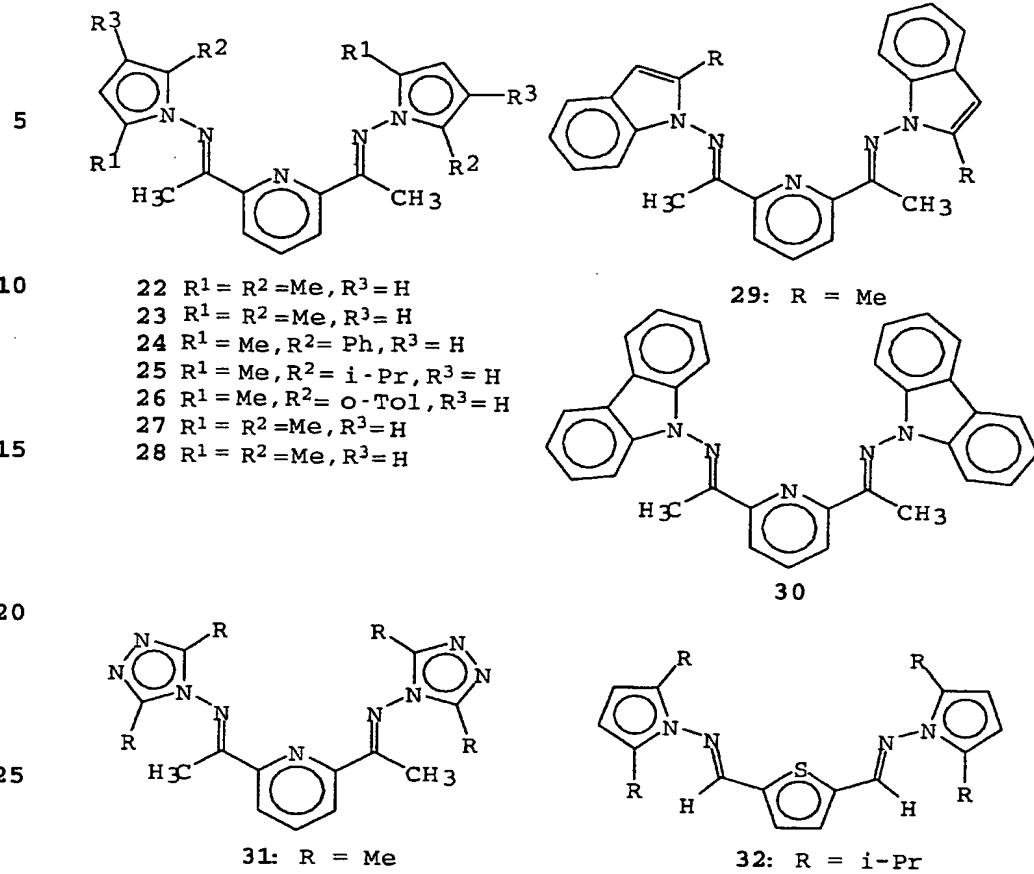
8 R¹ = Me, R² = Ph, R³ = H
 9 R¹ = Me, R² = i-Pr, R³ = H
 10 R¹ = Me, R² = o-Tol, R³ = H
 11 R¹ = R² = Me, R³ = H



35 12 R¹ = R² = Me, R³ = H
 13 R¹ = R² = Me, R³ = H
 14 R¹ = Me, R² = Ph, R³ = H
 15 R¹ = Me, R² = i-Pr, R³ = H
 16 R¹ = Me, R² = o-Tol, R³ = H
 40 17 R¹ = R² = Me, R³ = H
 18 R¹ = R² = Me, R³ = H

Figur 1

45

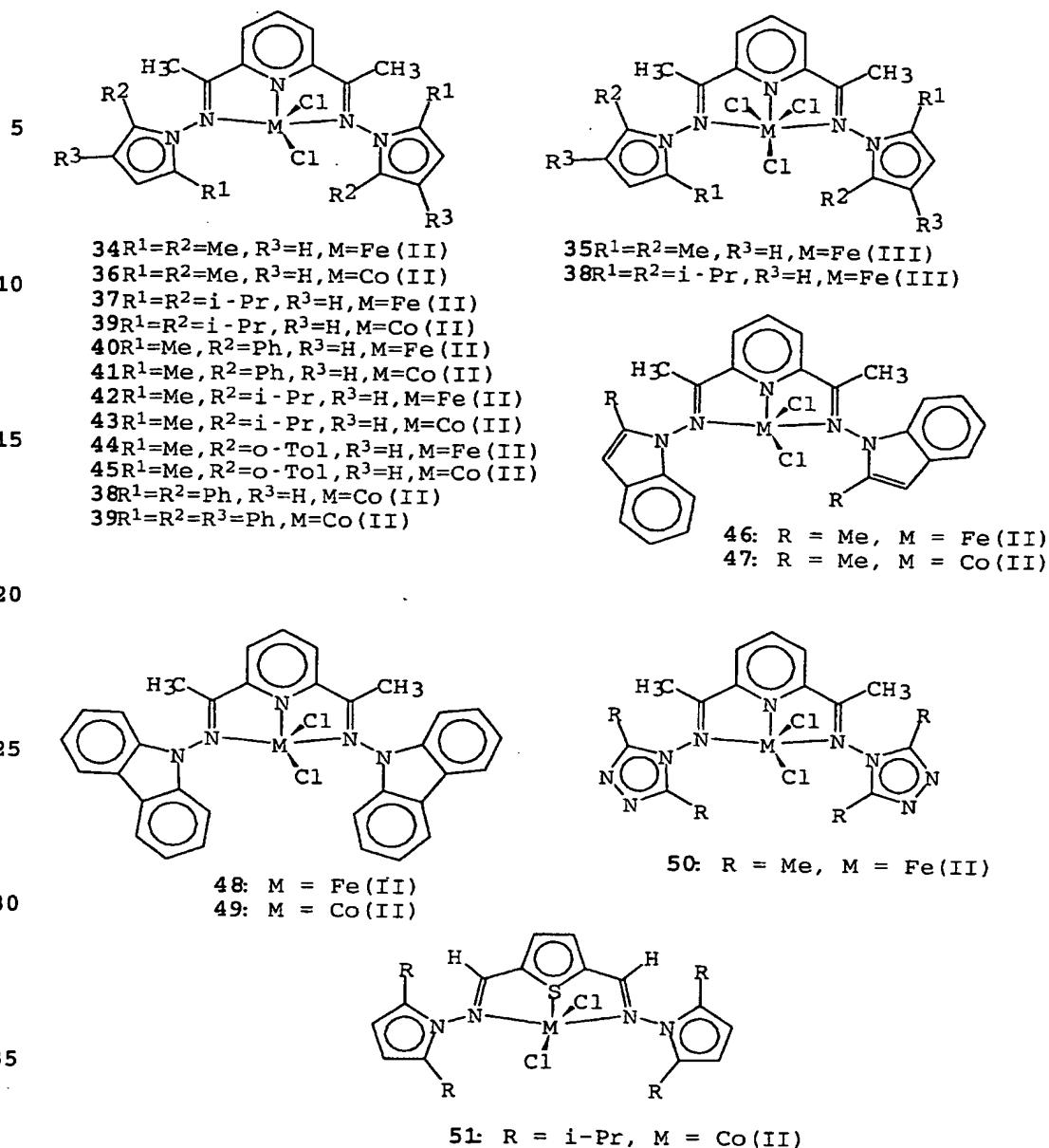


30 Figur 2

35

40

45

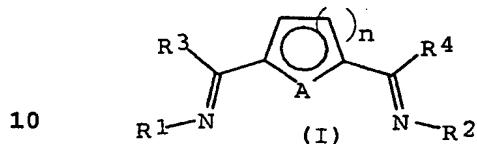


40 Figur 3

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

5



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben:

15 A Nichtmetall ausgewählt aus N, S, O und P

R¹ Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶,20 R² Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶ oder NR⁷R⁸, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

25 R⁵ und R⁶ bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann, und

30 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

35 und

R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

40 und

n 1 oder 2.

45 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶ Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleitete Reste, worin eine oder mehrere -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können, sind, die

unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein können.

5

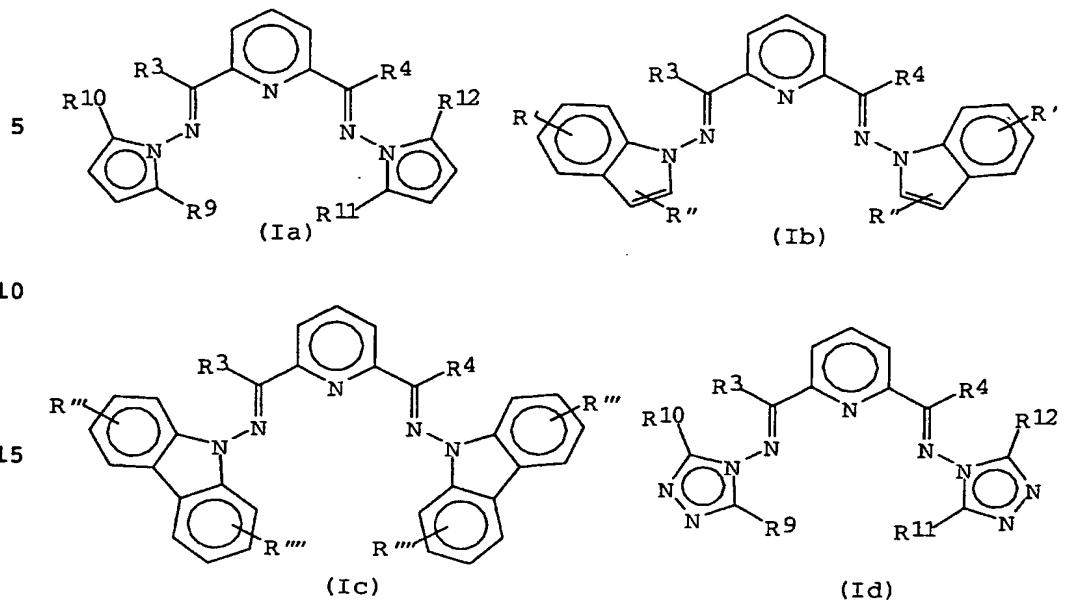
3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleiteten Reste in der 2- und 5-Position mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit Heteroatomen oder C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die heteroatomsubstituiert sein können, substituiert sind.
- 10 4. Verbindungen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrrolreste oder von Pyrrol abgeleiteten Reste in der 2- oder 5-Position substituiert sind mit elektronenziehenden Resten, ausgewählt aus

- 20 - Halogen,
- NO₂,
- Sulfonate, ausgeählt aus
- 25 - SO₃R*,
- SO₃SiR*₃, oder
- SO₃⁻ (H-NR*₃)⁺
- 30 - Trihalogenmethyl,

wobei R* gleich oder verschieden sein können und ausgewählt wird aus H, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₅-C₈-Cycloalkyl.

35

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 A = N und n = 2 ist.
- 40 6. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einer der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib), (Ic) oder (Id):



worin

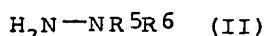
R^3 , R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl- oder Arylreste.

25 und

R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander C₁- bis C₆-Alkylreste bedeuten, und

30 R', R'', R''', R'''' H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste
bedeuten, angehören.

7. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der
 allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 = R^2$ ist,
 durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



40

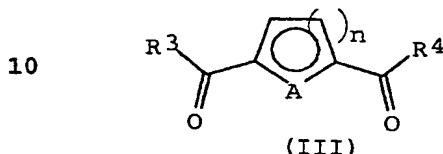
worin

45 R⁵ und R⁶ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen

oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

5

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



15 worin

20 R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, und

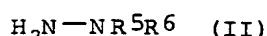
25 A S, N, O oder P ist, und

30 n 1 oder 2 ist,

35 in einem einstufigen Verfahren unter sauren Reaktionsbedingungen in alkoholischer Lösung oder unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in einem aprotischen Lösungsmittel in einem Verhältnis der Verbindung der allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) von 2 : 0,7 bis 1,3.

40 8. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin R¹ ≠ R² ist, in einem zweistufigen Verfahren, in dem

45 a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

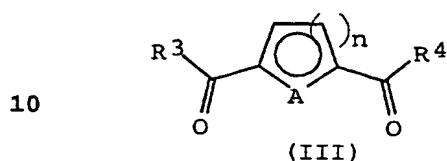


40 worin .

45 R⁵ und R⁶ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen,

die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

5 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

15

R^3 , R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, und

20

A S, N, O oder P ist, und

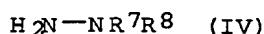
25 n 1 oder 2 ist,

in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2 unter sauren Bedingungen in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

und

30

b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



40 worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, ein Aryl- oder Cycloalkylreste sind,

45 oder mit Aminen der allgemeinen Formel (V)

$R^{13}-NH_2$ (V)

worin

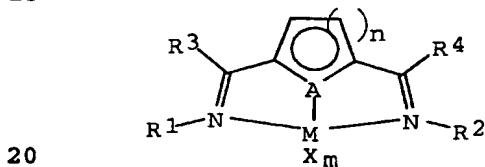
5

R^{13} ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest ist,

10 in aprotischer Lösung unter Aluminiumtrialkylkatalyse in einem Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II), (IV) oder (V) von 1 : 0,8 bis 1,2 umgesetzt wird.

9. Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),

15



worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

25

A Nichtmetall ausgewählt aus N, S, O und P

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

30 R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 , NR^7R^8 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

35 R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder - CH_2 -Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann, und

40 R^7 , R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

45 und

R³, R⁴ unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

n 1 oder 2;

5

M Übergangsmetall der Gruppe 7, 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente,

und

10

X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest,

m Wertigkeit des Metalls.

15 10. Verbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß M = Fe oder Co und m = 2 ist.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 9, durch Umsetzung von entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppen 7, 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.

12. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 9 oder 10 als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen.

13. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 9 oder 10 als Katalysator.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Polymerisation homogen in Lösung oder heterogen auf einen Träger immobilisiert vorliegt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß Methylaluminoxan oder N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Aktivator eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesättigte Verbindung oder eine Kombination ungesättigter Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C₃-bis C₂₀-Monoolefinen, und Cycloolefinen eingesetzt wird.

45

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Acrylnitril und Stryrol als Comonomere eingesetzt werden oder folgende Kombinationen ungesättigter Verbindungen: Ethylen und ein Alkylacrylat, insbesondere Methy-
5 lacrylat, Ethylen und eine Acrylsäure, Ethylen und Kohlenmonoxid, Ethylen, Kohlenmonoxid und ein Acrylatester oder eine Acrylsäure, insbesondere Methylacrylat sowie Propylen und Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat.

10 18. Polyolefin, herstellbar in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. Jnt Application No
PCT/EP 00/07657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C07F15/02	C07F15/06	C08F4/70	C08F10/00	C07D213/53
	C07D401/14				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C07D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99 12981 A (DORER BIRGIT ANGELIKA ; GIBSON VERNON CHARLES (GB); KIMBERLEY BRIAN) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application page 50</p> <hr/>	1,9,12, 13,18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 November 2000	28/11/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.

PCT/EP 00/07657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9912981	A 18-03-1999	AU	8878398 A	29-03-1999
		EP	1015501 A	05-07-2000
		NO	20001116 A	04-05-2000
		AU	2738499 A	27-09-1999
		AU	2738599 A	27-09-1999
		AU	2738699 A	27-09-1999
		AU	2738799 A	27-09-1999
		WO	9946308 A	16-09-1999
		WO	9946302 A	16-09-1999
		WO	9946303 A	16-09-1999
		WO	9946304 A	16-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/07657

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7 C07F15/02 C07F15/06 C08F4/70 C08F10/00 C07D213/53 C07D401/14					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07F C07D C08F					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 12981 A (DORER BIRGIT ANGELIKA ;GIBSON VERNON CHARLES (GB); KIMBERLEY BRIAN) 18. März 1999 (1999-03-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 50				1,9,12, 13,18
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist					
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts			
14. November 2000		28/11/2000			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Bader, K		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/07657

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9912981 A	18-03-1999	AU	8878398 A	29-03-1999
		EP	1015501 A	05-07-2000
		NO	20001116 A	04-05-2000
		AU	2738499 A	27-09-1999
		AU	2738599 A	27-09-1999
		AU	2738699 A	27-09-1999
		AU	2738799 A	27-09-1999
		WO	9946308 A	16-09-1999
		WO	9946302 A	16-09-1999
		WO	9946303 A	16-09-1999
		WO	9946304 A	16-09-1999